

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP05/050119

International filing date: 13 January 2005 (13.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE

Number: 10 2004 011 791.8

Filing date: 09 March 2004 (09.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 03 February 2005 (03.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 10 2004 011 791.8
Anmeldetag: 09. März 2004
Anmelder/Inhaber: Degussa AG,
40474 Düsseldorf/DE
Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Carbodiimidgruppen
aufweisenden Substanzen
IPC: C 07 C 267/00

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 14. Juni 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Dzierzon", is placed over a horizontal line.

Verfahren zur Herstellung von Carbodiimidgruppen aufweisenden Substanzen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Carbodiimidgruppen tragenden Substanzen.

5

Carbodiimidgruppen tragende Substanzen sind als Vernetzer für Carbonsäuregruppen tragende Polymere gut geeignet. Sie werden daher unter anderem für die Vernetzung von carboxylhaltigen Latices eingesetzt (US 4 419 294, US 482 063). Außerdem finden sie Einsatz als Feuchtigkeitsfänger in Reaktivsystemen.

10

Die Herstellung von Carbodiimidgruppen aus Isocyanaten ist bekannt und beispielsweise in US 2 840 589 und US 2 941 966 beschrieben worden. Allen gängigen Verfahren heutzutage ist gemein, dass als Katalysatoren Verbindungen des Phosphors verwendet werden, wie z. B. 1-Methyl-phospholen-1-oxid. Solche Phosphorverbindungen sind toxisch und häufig auch 15 kanzerogen. Die Herstellung sowie der Einsatz solcher toxischen Phosphorverbindungen stellt ein arbeitshygienisches Problem dar.

Aufgabe der Erfindung war es daher, aus Isocyanaten carbodiimidgruppenhaltige Substanzen herzustellen, ohne auf giftige oder kanzerogene Katalysatoren zurückgreifen zu müssen.

20

Überraschend konnte diese Aufgabe gelöst werden durch ein Verfahren unter Verwendung von Wasser und/oder Wasser enthaltenden oder abgebenden Stoffen, und/oder Aminen und/oder Harnstoffen, als Katalysatoren.

25

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Carbodiimid tragenden Substanzen aus Isocyanaten unter Verwendung von Wasser und/oder Wasser enthaltenden oder abgebenden Stoffen, und/oder Aminen und/oder Harnstoffen, als Katalysatoren.

Bevorzugter Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Carbodiimid tragenden Substanzen aus Isocyanaten erhalten durch Umsetzung einer Mischung aus

5 A) mindestens einer Ausgangsverbindung mit mindestens einer Isocyanatgruppe,
B) mindestens einem Katalysator in einer Menge von 0,01 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die
Summe aus A) und B), ausgewählt aus
10 1. Wasser,
2. Wasser enthaltenden und/oder Wasser abgebenden Stoffen,
3. primären und/oder sekundären Aminen,
4. Harnstoffen mit der Struktur $R^1\text{-NH-CO-NR}^3R^3$, wobei R^1 , R^2 und R^3 gleiche oder
verschiedene Reste mit 1 bis 15 Kohlenstoffatome oder H bedeuten,
15 C) gegebenenfalls einen oder mehrere Co-Katalysatoren aus der Gruppe der metallhaltigen
Substanzen in einer Menge von 0,00001 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Summe von A)
und B),

wobei die Mischung aus A), B) und gegebenenfalls C) 5 Minuten bis 12 Stunden bei einer Temperatur von 120 bis 300 °C und bei Drücken zwischen 1 und 25 bar gehalten wird.

20 Erfindungsgemäß können als Komponente A) alle Isocyanat tragenden Substanzen eingesetzt werden, wie z. B. Cyclohexylisocyanat, Isophorondiisocyanat (IPDI), Hexamethylen-diisocyanat (HDI), 2-Methylpentandiisocyanat (MPDI), 2,2,4-Trimethyl-hexamethylendiisocyanat/2,4,4-Trimethyl-hexamethylendiisocyanat (TMDI), Norbornan-diisocyanat (NBDI), Methylendiphenyldiisocyanat (MDI), Diisocyanatmethylbenzen, 25 insbesondere das 2,4- und das 2,6-Isomere und technische Gemische beider Isomeren (TDI), Tetramethylxylylendiisocyanat (TMXDI) und Dicyclohexylmethyldiisocyanat (H12MDI). Bevorzugt werden IPDI, HDI und H12MDI verwendet. Auch Derivate der vorstehenden Isocyanate, wie z. B. Isocyanurate, Uretidine, Allophanate und/oder Biurete sind geeignet.

30 Als Katalysatoren B) kommen alle Substanzen in Frage, die entweder Wasser enthalten oder während der Umsetzung Wasser freisetzen.

In Frage kommen als Katalysatoren B1) Wasser sowie B2) Wasser enthaltende und Wasser abgebende Stoffe, wie z. B. anorganische Verbindungen mit Kristallwasser, Molekularsiebe, Ionenaustauscher, wasserhaltige Polymergele, wie z. B. Superabsorber.

5

Als Katalysatoren B3) sind primäre oder sekundäre Amine, wie z. B. Cyclohexylamin, Methylamin, Ethylamin, Butylamin, Dimethylamin, Diethylamin, Dibutylamin geeignet. Besonders bevorzugt werden sekundäre Amine, wie z.B. Cyclohexylamin.

10 Als Harnstoffe B4) sind alle Verbindungen mit der Struktur $R^1\text{-NH-CO-NR}^2R^3$, einsetzbar, wobei R^1 , R^2 und R^3 gleiche oder verschiedene Reste mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen oder H bedeuten. Insbesondere können die Reste R^1 bis R^3 gleichzeitig oder unabhängig voneinander Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Cyclohexyl bedeuten, wobei die homologe Reihe bis zu Alkylresten mit 15 Kohlenstoffatomen fortzuführen ist. Es können auch Harnstoffe mit 15 aromatischen Resten eingesetzt werden. Besonders bevorzugt ist Dicyclohexylharnstoff.

Als Wasser enthaltende Stoffe sind zum Beispiel Molekularsiebe besonders gut geeignet. Molekularsiebe sind chemisch gesehen Zeolithe. Zeolithe ist laut Römpps Chemie Lexikon (Thieme Verlag, Stuttgart, 1999) eine „abgeleitete Bezeichnung für eine weit verbreitete 20 Gruppe von kristallinen Silicaten, und zwar von wasserhaltigen Alkali- bzw. Erdalkali-Alumosilicaten (ähnlich den Feldspäten) der allgemeinen Formel $M_{2/z}O \times Al_2O_3 \times xSiO_2 \times yH_2O$, wobei M = ein- oder mehrwertiges Metall (meist ein Alkali- oder Erdalkali-Kation), H oder NH_4 u. a., z = Wertigkeit des Kations, x = 1,8 bis ca. 12 und y = 0 bis ca. 8. Das stöchiometrische Verhältnis von SiO_2 zu Al_2O_3 (Modul) ist eine wichtige 25 Kenngröße der Zeolithe. Charakteristisch für die meisten Zeolithe ist, dass sie ihr Wasser beim Erhitzen stetig und ohne Änderung der Kristallstruktur abgeben und andere Verbindungen anstelle des entfernten Wassers aufnehmen.“ Zeolithe können im Chemikalienhandel (z. B. Aldrich) unter der Bezeichnung Molekularsiebe bezogen werden.

30 Als Co-Katalysatoren C) eignen sich metallhaltigen Substanzen, vor allem solche auf Basis Zinn, Zink und Wismut, wie z. B. Zinn(II)chlorid, Dibutylzinndilaurat, Zinkoctoat,

Zinkacetylacetonat und Wismut-neo-dodecanoat. Besonders bevorzugt wird Zinn(II)chlorid. Solche Co-Katalysatoren werden in Mengen von 0,00001 bis 1 % eingesetzt.

Das Verfahren läuft so ab, dass zunächst alle Komponenten A), B) und gegebenenfalls C) bei

5 Raumtemperatur miteinander vermischt werden. Im Falle von festen Isocyanaten wird eine Mischungstemperatur oberhalb des Schmelzpunkts gewählt. Daraufhin wird die Mischung auf eine Temperatur zwischen 120 und 300 °C gebracht und 5 Minuten bis 12 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Bevorzugt werden Temperaturen zwischen 200 und 250 °C und Reaktionszeiten zwischen 1 und 6 Stunden. Gegebenenfalls kann diese Reaktion auch in einem Druckbehälter bei Drücken zwischen 1 und 25 bar durchgeführt werden. Nach vollendeter Reaktion kann gegebenenfalls nicht umgesetzte Komponente A) durch geeignete Trennverfahren abgetrennt werden. In Frage kommen dabei destillative Verfahren, vor allem Kurz- und Dünnschichtdestillationen.

10

15 Im Folgenden wird die Erfindung durch experimentelle Beispiele näher erläutert, ohne sie damit einzuschränken.

Beispiele

20

Als Einsatzstoffe werden folgende Komponenten verwendet:

Einsatzstoffe	Hersteller
Cyclohexylisocyanat	Aldrich
Cylohexylamin	Aldrich
Dicyclohexylaminharnstoff	Aldrich
Molekularsieb (0,5 nm)	Merck, Perlform 2 mm
Zinn(II)chlorid	Aldrich
Dicyclohexylcarbodiimid	Aldrich

Allgemeine Versuchsdurchführung

Die Einsatzstoffe werden bei Raumtemperatur vermischt und dann in einem Autoklaven 4 Stunden bei 230 °C gehalten. Danach wird die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt und mit Hilfe der Gaschromatographie untersucht.

5

Angaben in Gew.-%

	1	2	3	4	5	V1*	V2*
Cyclohexylisocyanat	99,9	99,7	99,5	95,0	99,9	100	100
Wasser	0,1				0,1		
Cyclohexylamin		0,3					
Dicyclohexylaminharnstoff			0,5				
Molekularsieb (0,5 nm)				5,0			
Zinn(II)chlorid					0,004		0,004
Analyse des Reaktionsprodukts: Dicyclohexylcarbodiimid (GC, Flächen-%)	15,9	9,6	8,9	30,8	21,5	3,4	4,3

* Dies sind nicht erfundungsgemäße Vergleichsbeispiele.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Carbodiimid tragenden Substanzen aus Isocyanaten unter Verwendung von Wasser und/oder Wasser enthaltenden oder abgebenden Stoffen, 5 und/oder Aminen und/oder Harnstoffen, als Katalysatoren.

2. Verfahren zur Herstellung von Carbodiimid tragenden Substanzen aus Isocyanaten erhalten durch Umsetzung einer Mischung aus
A) mindestens einer Ausgangsverbindung mit mindestens einer Isocyanatgruppe,
10 B) mindestens einem Katalysator in einer Menge von 0,01 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus A) und B), ausgewählt aus

1. Wasser,
2. Wasser enthaltenden und/oder Wasser abgebenden Stoffen,
3. primären und/oder sekundären Aminen,
4. Harnstoffen mit der Struktur $R^1\text{-NH-CO-NR}^2R^3$, wobei R^1 , R^2 und R^3 gleiche oder verschiedene Reste mit 1 bis 15 Kohlenstoffatome oder H bedeuten,

15 C) gegebenenfalls einen oder mehrere Co-Katalysatoren aus der Gruppe der metallhaltigen Substanzen in einer Menge von 0,00001 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Summe von A) und B),

20 wobei die Mischung aus A), B) und gegebenenfalls C) 5 Minuten bis 12 Stunden bei einer Temperatur von 120 bis 300 °C und bei Drücken zwischen 1 und 25 bar gehalten wird.

25 3. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Komponente A) Cyclohexylisocyanat, Isophorondiisocyanat (IPDI), Hexa-
methylendiisocyanat (HDI), 2-Methylpentandiisocyanat (MPDI), 2,2,4-Trimethyl-
hexamethylendiisocyanat/2,4,4-Trimethyl-hexamethylendiisocyanat (TMDI), Norbornan-
30 diisocyanat (NBDI), Methylendiphenyldiisocyanat (MDI), Diisocyanatomethylbenzen,
insbesondere das 2,4- und das 2,6-Isomere und technische Gemische beider Isomeren

(TDI), Tetramethylxylylendiisocyanat (TMXDI) und Dicyclohexylmethyldiisocyanat (H12MDI) eingesetzt werden.

4. Verfahren nach Anspruch 3,

5 dadurch gekennzeichnet,

dass IPDI, HDI und/oder H12MDI eingesetzt werden.

5. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet,

10 dass Isocyanurate, Uretidine, Allophanate und/oder Biurete als Isocyanate eingesetzt werden.

6. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet,

15 dass als Komponente B2) anorganische Verbindungen mit Kristallwasser, Molekularsiebe, Ionenaustauscher, wasserhaltige Polymergele, wie z. B. Superabsorber, eingesetzt werden.

7. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,

20 dadurch gekennzeichnet,

dass als Amine B3) Cyclohexylamin, Methylamin, Ethylamin, Butylamin, Dimethylamin, Diethylamin, Dibutylamin eingesetzt werden.

8. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,

25 dadurch gekennzeichnet,

dass als Harnstoff B4) Dicyclohexylharnstoff eingesetzt wird.

9. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet,

30 dass Co-Katalysatoren C) auf Basis von Zinn, Zink und/oder Wismut eingesetzt werden.

10. Verfahren nach Anspruch 9,
dadurch gekennzeichnet,
dass Zinn(II)chlorid, Dibutylzinndilaurat, Zinkoctoat, Zinkacetylacetonat und Wismut-
neo-dodecanoat allein oder in Mischungen eingesetzt werden.

Zusammenfassung:

Verfahren zur Herstellung von Carbodiimidgruppen aufweisenden Substanzen

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Carbodiimidgruppen tragenden Substanzen.